



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000329903 A**(43) Date of publication of application: **30.11.00**

(51) Int. Cl.
G02B 1/11
G02B 1/10
// C08J 5/18

(21) Application number: **11136921**(22) Date of filing: **18.05.99**(71) Applicant: **ASAHI DENKA KOGYO KK**

(72) Inventor: **HIRATSUKA ICHIRO**
OKAWA KAZUO
TACHIKAWA HIROYUKI

(54) **AGENT FOR ANTIREFLECTION FILM AND
 PRODUCTION OF ANTIREFLECTION FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to obtain an antireflection film having a good adhesion property to a treating base material and high transparent by a simple method which is excellent in terms of a treatment cost, a treating time and the laboriousness of the treatment.

SOLUTION: This agent is for the high-refractive index layer formable antireflection film containing 100

pts.wt. energy ray polymerizable material and an organic solvent dispersion type colloidal titanium oxide of 5 to 100 nm in average particle size at 5 to 300 pts.wt. in terms of TiO₂ of the weight of this energy ray polymerizable material. The agent is for the low-refractive index layer formable antireflection film formed by hydrolysis decomposition of a solution prepared by dissolving a specific fluorine-containing silane coupling agent in an organic solvent. Further, these are used in the process for producing the antireflection film.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-329903
(P2000-329903A)

(43) 公開日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 2 B	1/11	G 0 2 B	1/10 A 2 K 0 0 9
	1/10	C 0 8 J	5/18 4 F 0 7 1
// C 0 8 J	5/18	G 0 2 B	1/10 Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-136921

(22) 出願日 平成11年5月18日 (1999. 5. 18)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 平塚 一郎

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 大川 和夫

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 100096714

弁理士 本多 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜用剤および反射防止膜製造方法

(57) 【要約】

【課題】 処理コスト、処理時間および処理の煩雑さがないという面で優れている簡便な方法にて、処理基材との密着性が良好でかつ透明性の高い反射防止膜を得ることのできる反射防止膜用剤およびこれを用いた反射防止膜製造方法を提供する。

【解決手段】 エネルギー線重合性材料100重量部、および該エネルギー線重合性材料に対してTiO₂換算で5～300重量部の平均粒子径5～100nmの有機溶剤分散型コロイダル酸化チタンを含有する高屈折率層形成性の反射防止膜用剤である。また、有機溶剤に対して特定のフッ素含有シランカップリング剤を溶解した溶液を加水分解処理した低屈折率層形成性の反射防止膜用剤である。さらに、これらを用いた反射防止膜製造方法である。

【特許請求の範囲】

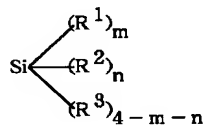
【請求項1】 必須の成分として、エネルギー線重合性材料100重量部、および該エネルギー線重合性材料に対してTiO₂換算で5〜300重量部の平均粒子径5〜100nmの有機溶剤分散型コロイダル酸化チタンを含有することを特徴とする高屈折率層形成性の反射防止膜用剤。

【請求項2】 前記エネルギー線重合性材料が、(1)カチオン重合性有機物質と、(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤とからなる請求項1記載の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤。

【請求項3】 前記エネルギー線重合性材料が、(1)カチオン重合性有機物質と、(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と、(3)ラジカル重合性有機物質と、(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤とからなる請求項1記載の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤。

【請求項4】 前記エネルギー線重合性材料における、(1)カチオン重合性有機物質と(3)ラジカル重合性有機物質との重量比(1):(3)が10〜100:0〜90である請求項3に記載の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤。

【請求項5】 必須の成分として、有機溶剤に対して次式、



(式中、R¹は直鎖でも分岐でもよい炭素原子数1〜3のアルコキシ基、R²は直鎖でも分岐でもよい炭素原子数1〜16であるフッ素原子含有炭化水素基、R³は炭素原子数1〜3のアルキル基であり、R¹、R²、R³がそれぞれ複数存在する場合にはいずれも、同一であっても異なってもよく、全R²中のフッ素原子数は3以上であり、mは1〜3の数、nは1〜3の数であり、かつm+n≤4である)で表されるフッ素含有シランカップリング剤を溶解した溶液を加水分解処理したことを特徴とする低屈折率層形成性の反射防止膜用剤。

【請求項6】 イ) 請求項1〜4のうちいずれか一項記載の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤を被反射防止体表面に塗工する工程と、

ロ) 高屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工した被反射防止体表面にエネルギー線を照射して塗工物を硬化させ高屈折率層を形成する工程と、

ハ) 該高屈折率層上に請求項5記載の低屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工する工程と、

ニ) 該低屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工した塗工物を硬化させ低屈折率層を形成する工程と、からなることを特徴とする反射防止膜製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は反射防止膜を製造するための反射防止膜用剤、および反射防止膜の製造法に関し、詳しくは高屈折率層形成性の反射防止膜用剤、低屈折率層形成性の反射防止膜用剤、およびこれらを用いた反射防止膜の製造法に関し、透明性・密着性・反射防止能・処理コスト・処理時間に優れた反射防止膜を得ることに関する。

【0002】

【従来の技術】ブラウン管や液晶モニター等、情報視認用表示端末が普及するにつれて、使用環境における外部光の反射により眼精疲労、視力低下等の諸問題が発生し、このため外部光の映り込みが少ない情報視認用表示端末が求められてきている。

【0003】従来、このような問題を解決するために反射防止膜を情報視認用表示端末に直接施すことが行われており、かかる反射防止膜は、膜厚をコントロールした高屈折率層と低屈折率層の積層による入射光の干渉作用を利用したものが一般的であった。

【0004】また、この反射防止膜は、厳密にコントロールされた屈折率を有する高屈折率金属化合物と低屈折率金属化合物とを交互に膜厚をコントロールしながら真空蒸着法やスパッタリング法により積層することで達成されてきたのが現状である。

【0005】しかし、この方法では反射防止膜を施した製品の製造には高価な真空蒸着装置やスパッタリング装置を使用する必要があり、処理時間や処理コストがかかりすぎるため、安価な情報視認用表示端末に適用するのが困難であった。

【0006】また、直接、蒸着法やスパッタリング法により積層することが困難な性質の情報視認用表示端末には適用できないという問題も有していた。

【0007】さらに、高屈折率金属又は金属酸化物等の無機材料を反射防止処理を行う樹脂基材に蒸着・スパッタリング等の方法で形成する場合、両者が異種物質であることに由来し、密着性が十分ではなく、剥離し易い問題もあった。

【0008】特開平5-2101号公報には、かかる手段による反射防止膜の製造方法が開示されているが、処理の煩雑さや、時間・コストの面で不利であることは前述の通りである。また、特開平7-72305号公報には、低屈折率層を塗工・乾燥により作成する方法が記載されている。しかし、かかる発明における低屈折率層は膜強度が低く、耐久性に劣るものであり、高屈折率金属層も蒸着法が採用され、処理の煩雑さ、量産効率の悪さ、および高処理コストの点で不十分である。

【0009】さらに、高屈折率層成分として特開平2-113027号、特開平3-54226号、特開平3-21638号および特開平3-41110号の各公報に

は、イオウを多量に含んでなる反応性樹脂が開示されているが、このような製品を使用する場合、特殊な原料を使用する必要性からコスト高となり、また、使用後の廃棄や焼却の際にイオウ酸化物を大気中に放出するという環境面でも悪影響があるため、問題があった。さらにまた、樹脂屈折率を変更するためには、分子構造の変更を行う必要があり、細かな屈折率の調整が困難であるという問題も有していた。

【0010】一方、低屈折率層の作成は、従来技術においては、フッ化マグネシウム等のフッ素原子含有金属や珪素金属または酸化珪素の蒸着・スパッタリングで達成されるのが一般的であり、反射防止膜全体として処理時間および処理コストの面で有利な方法が実用化されていないというのが現状である。

【0011】

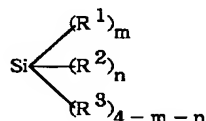
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、処理コスト、処理時間および処理の煩雑さが無いという面で優れている簡便な方法にて、処理基材との密着性が良好でかつ透明性の高い反射防止膜を得ることのできる反射防止膜用剤およびこれを用いた反射防止膜製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤は、必須の成分として、エネルギー線重合性材料100重量部、および該エネルギー線重合性材料に対してTiO₂換算で5〜300重量部の、平均粒子径5〜100nmの有機溶剤分散型コロイダル酸化チタンを含有することを特徴とするものである。

【0013】本発明の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤においては、前記エネルギー線重合性材料が、(1)カチオン重合性有機物質と、(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤とからなるものであってもよく、あるいはまた前記エネルギー線重合性材料が、(1)カチオン重合性有機物質と、(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤と、(3)ラジカル重合性有機物質と、(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤とからなるものであってもよい。また、前記エネルギー線重合性材料における、(1)カチオン重合性有機物質と(3)ラジカル重合性有機物質との重量比(1):(3)は、好ましくは10〜100:0〜90である。

【0014】また、本発明の低屈折率層形成性の反射防止膜用剤は、必須の成分として、有機溶剤に対して次式、



(式中、R¹は直鎖でも分岐でもよい炭素原子数1〜3

のアルコキシ基、R²は直鎖でも分岐でもよい炭素原子数1〜16であるフッ素原子含有炭化水素基、R³は炭素原子数1〜3のアルキル基であり、R¹、R²、R³がそれぞれ複数存在する場合にはいずれも、同一であっても異なってもよく、全R²中のフッ素原子数は3以上であり、mは1〜3の数、nは1〜3の数であり、かつm+n≤4である)で表されるフッ素含有シランカップリング剤を溶解した溶液を加水分解処理したことを特徴とするものである。

10 【0015】さらに、本発明の反射防止膜製造方法は、イ) 高屈折率層形成性の反射防止膜用剤を被反射防止体表面に塗工する工程と、

ロ) 高屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工した被反射防止体表面にエネルギー線を照射して塗工物を硬化させ高屈折率層を形成する工程と、

ハ) 該高屈折率層上に低屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工する工程と、

20 ニ) 該低屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工した塗工物を硬化させ低屈折率層を形成する工程と、からなることを特徴とするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤に使用する有機溶剤分散型コロイダル酸化チタンとは、酸化チタン粒子を有機溶剤に分散させたものである。

【0017】ここで使用される有機溶剤は、特に限定されるものではないが、一例を示すと、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等のBTX系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のセルソルブ系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶剤、カルピトール系溶剤、等の有機溶剤を挙げることができ、これらの有機溶剤は1種又は2種以上の混合溶剤として使用することができ、好ましくは沸点200℃以下の有機溶剤がよく、また、水分含有量が5重量%以下であることが望ましい。

40 【0018】有機溶剤中の酸化チタンの含量は任意である。後述のエネルギー線重合性材料との割合においてTiO₂含量が所望範囲内であればよいので特に限定されるものではないが、好ましくは1〜60重量%のTiO₂を含むものがよい。

【0019】TiO₂分が少なすぎると高屈折率層を形成しにくくなり、また多すぎると安定な分散液を得るのが難しくなる。

【0020】有機溶剤に分散しているTiO₂の平均粒子径は5〜100nmであり、より望ましくは平均粒子径7〜70nmである。平均粒子径が5nm未満の場合には、安定したコロイド状を保てず、配合したエネルギー

一線重合性組成物の安定性が悪化する。逆に100mmを超えると、硬化膜の透明性が悪化するため、本発明の特徴である透明性において不適当なものとなる。

【0021】本発明において使用する有機溶剤分散型コロイダル酸化チタンは、酸化チタン粒子が有機溶剤中にコロイド状に分散していることが必要であり、分散液として使用するものである。例えば、3000rpmで30分間の遠心分離処理により、沈降物がTiO₂含有量の5重量%以下となるような安定した分散液を使用することが好ましい。

【0022】この様な有機溶剤分散型コロイダル酸化チタンは、単にTiO₂粉末を前述の有機溶剤に分散しただけでは得ることはできない。TiO₂粉末を単に分散させたものをを用いた場合、分散粒子が上記の粒子径範囲から大幅に逸脱するため、透明性に優れた反射防止膜は得られない。

【0023】本発明に使用可能なこのような有機溶剤分散型コロイダル酸化チタンは、例えば、特開平6-298533号公報に開示されているようなチタンアルコキシドを強酸中に滴下する方法や、特公2820251号公報記載のような水性チタニアゾルの水分を溶剤置換することによって得ることができる。また、一般市販品をそのまま使用することも可能で、オプトレイク（触媒化成（株）製）等の商標名で市販されているものも使用できる。

【0024】本発明の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤は、エネルギー線重合性材料100重量部に対して、前述の粒子径5~100nmの有機溶剤分散型コロイダル酸化チタンを、TiO₂換算で5~300重量部含有するものである。

【0025】かかるコロイダル酸化チタンが上記範囲量未満であると屈折率が不足し高屈折率層を与えることができない。好ましくは、屈折率1.60以上を与える量とするのがよい。また、上記範囲量を超えて配合すると屈折率は高くなるが、硬化膜としての硬度が不足し、さらに透明性が低下するため、不適当なものとなる。

【0026】本発明の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤に使用するエネルギー線重合性材料は、（1）カチオン重合性有機物質と、（2）エネルギー線感受性カチオン重合開始剤とからなるものであるか、あるいは上記（1）、（2）に加えて、（3）ラジカル重合性有機物質と、（4）エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤とからなるものとすることができる。

【0027】エネルギー線重合性材料に使用し得る

（1）カチオン重合性有機物質としては、例えば、エポキシ化合物、環状エーテル化合物、オキセタン化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル化合物などであり、これらの1種または2種以上を使用することができる。中でも、入手するのが容易であり取

扱いに便利なエポキシ化合物が適している。かかるエポキシ化合物としては、芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などが適している。

【0028】芳香族エポキシ樹脂の具体例としては、少なくとも1個の芳香族環を有する多価フェノールまたは、そのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、またこれらに更にアルキレンオキサイドを付加させた化合物のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、エポキシ化フルオレン樹脂、エポキシ化カルバゾール樹脂等が挙げられる。

【0029】また、脂環族エポキシ樹脂の具体例としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテルまたはシクロヘキセン、シクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド構造含有化合物または、シクロペンテンオキサイド構造含有化合物、またはビニルシクロヘキサン構造を有する化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるビニルシクロヘキサンオキサイド構造含有化合物が挙げられる。

例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、エチレングリコールジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

【0030】脂肪族エポキシ樹脂の具体例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、脂肪族長鎖不飽和炭化水素を

酸化剤で酸化することによって得られるエポキシ含有化合物、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートのホモポリマー、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートのコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物として、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエルスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのグリシジルエーテル。また、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシドを付加することによって得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、またこれらにアルキレンオキシドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化アマン油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

【0031】(1) カチオン重合性有機物質のエポキシ化合物以外の具体例としては、トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキシタン、3, 3-ジクロロメチルオキシタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン、1, 4-ビス〔(3-エチル-3-オキシメチルメトキシ)メチル〕ベンゼン等のオキシタン化合物、テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフラン等のオキシフラン化合物、トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタン等の環状アセタール化合物、 β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ラクトン化合物、エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等のチイラン化合物、1, 3-プロピンスルフィド、3, 3-ジメチルチエタン等のチエタン化合物、テトラヒドロチオフェン誘導体等の環状チオエーテル化合物、エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル(3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニル化合物、エポキシ化合物とラクトンの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物、ビニルシクロヘキセン、イソブチレン、ポリブタジエン等のエチレン性不飽和化合物および上記化合物の誘導体等が挙げられる。

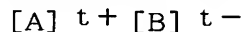
【0032】なお、本発明においては、(1) カチオン

重合性有機物質として、上述したカチオン重合性物質のうち1種または2種類以上の化合物を配合して使用することができる。

【0033】また、これらに限定されるものではないが、(1) カチオン重合性有機物質のうち好ましいものは、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ化フルオレン樹脂、エポキシ化カルバゾール樹脂である。

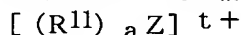
10 【0034】エネルギー線重合性材料に使用し得る

(2) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤としては、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましいものは、照射によってルイス酸を放出するオニウム塩である複塩、またはその誘導体である。かかる化合物の代表的なものとしては一般式、



で表される陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。

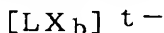
20 【0035】ここで、陽イオン $A^t +$ はオニウムであるのが好ましく、その構造は例えば、



で表すことができる。

【0036】更にここで、 R^{11} は炭素数が1~60であり、炭素以外の原子をいくつ含んでもよい有機の基である。 a は1~5なる整数である。 a 個の R^{11} は各々独立で、同一でも異なってもよい。また、少なくとも1つは、芳香環を有する上記の如き有機の基であることが好ましい。 Z はS、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F、N=Nからなる群から選ばれる原子あるいは原子団である。また、陽イオン $A^t +$ 中の Z の原子価を z としたとき、 $t = a - z$ なる関係が成り立つことが必要である。

【0037】また、陰イオン $B^t -$ は、ハロゲン化物錯体であるのが好ましく、その構造は例えば、



で表すことができる。

【0038】更にここで、 L はハロゲン化物錯体の中心原子である金属または半金属(Metalloid)であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。 X はハロゲンである。 b は3~7なる整数である。また、陰イオン $B^t -$ 中の L の原子価を p としたとき、 $t = b - p$ なる関係が成り立つことが必要である。

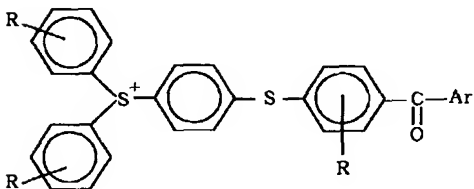
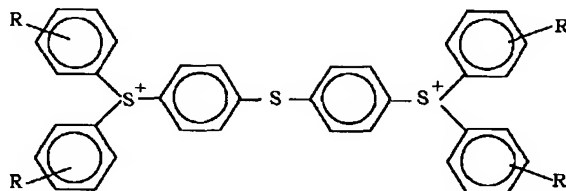
【0039】上記一般式の陰イオン $[LX_b]^t -$ の具体例としてはテトラフルオロボレート(BF_4) $^-$ 、ヘキサフルオロホスフェート(PF_6) $^-$ 、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6) $^-$ 、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6) $^-$ 、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6$) $^-$ 等が挙げられる。

【0040】また、陰イオン B^{t-} は、 $[LX_{b-1}(OH)]^{t-}$

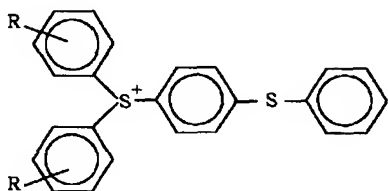
で表される構造のものも好ましく用いることができる。
L、X、bは上記と同様である。また、その他用いることができる陰イオンとしては、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン (CF_3SO_3^-)、フルオロスルホン酸イオン (FSO_3^-)、トルエンスルホン酸イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸イオン等が挙げられる。

【0041】また、陰イオンB¹⁻として、テトラキス 10
(ペンタフルオロフェニル) ボレートも好ましく使用す
ることができる。

【００４２】本発明では、このようなオニウム塩のなかでも、芳香族オニウム塩を使用するのが特に有効である。中でも、特開昭５０－１５１９９７号、特開昭５０－１＊



または



(式中、Rは夫々同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基がついてもよいアルコキシ基、Arは1以上の水素原子が置換されていてもよいフェニル基である。)で表される化合物および(トリルクミル)ヨードニウム、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウム、トリフェニルスルホニウム等からなるものが挙げられる。例えば、4, 4'-ビス(ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4-(4-ベンゾイル-フェニルチオ)フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス(ジ(β-

* 58680号公報に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号、特開昭52-30899号、特開昭56-55420号、特開昭55-125105号公報等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報記載のVA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、特開昭56-149402号、特開昭57-192429号公報等に記載のオキソスルホキシニウム塩、特開昭49-17040号記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4139655号明細書記載のチオピリリウム塩等が好ましい。また、その他好ましいものとしては、鉄／アレン錯体やアルミニウム錯体／光分解珪素化合物系開始剤等も挙げられる。

【0043】これらの芳香族オニウム塩のなかでも特に好ましいのは、陽イオンとして、

ヒドロキシエトキシ) フェニルスルフォニオ) フェニルスルフィドービスーヘキサフルオロホスフェート、4, 4' - ビス (ジ (β-ヒドロキシエトキシ) フェニルスルホニオ) フェニルスルフィドービスーヘキサフルオロアンチモネート、4, 4' - ビス (ジフルオロフェニルスルホニオ) フェニルスルフィドービスーヘキサフルオロホスフェート、4, 4' - ビス (ジフルオロフェニルスルホニオ) フェニルスルフィドービスーヘキサフルオロアンチモネート、4, 4' - ビス (フェニルスルホニオ) フェニルスルフィドービスーヘキサフルオロホスフェート、4, 4' - ビス (フェニルスルホニオ) フェニルスルフィドービスーヘキサフルオロアンチモネート、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジー (4 - (β-ヒドロキシエトキシ) フェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジー (4 - (β-ヒドロキシエトキシ) フェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジー (4 - フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジー (4 - フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4 - (フェニルチオ) フェニルジー (4 - (β-ヒドロキシエトキシ) フェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4 -

(フェニルチオ)フェニルジー(4-(β -ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(フェニルチオ)フェニルジー(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(フェニルチオ)フェニルジー(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(トリルクミル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(トリルクミル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(トリルクミル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロ

アンチモネート、4-エトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-エトキシカルボニルオキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -ナフチルメチルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、 α -ナフチルメチルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -ナフチルメチルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、 α -ナフチルメチルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルジメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、シンナミルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、シンナミルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-(α -フェニルベンジル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-(α -フェニルベンジル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-シンナミル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-シンナミル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-(α -ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-(α -ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、N-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

【0044】また、これらの(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の好ましい使用量は、カチオン重合性有機物質100重量部に対して0.1~50重量%、より好ましくは1.0~20重量%で調整するのがよい。(1)カチオン重合性有機物質100重量部に対して、(2)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の配合量が0.1重量%未満であると硬化が不十分となることがあり、表面硬度の低下を招き、好ましくない。また、50重量%を超えて配合しても、諸特性の向上はなく、表面硬度の低下を招くおそれがあるので好ましくない。

【0045】エネルギー線重合性材料に使用し得る

(3)ラジカル重合性有機物質は、好ましくは、1分子中に少なくとも1個以上の不飽和二重結合を有する化合物である。

【0046】かかる化合物としては、例えばアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アリルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物、スチレン系化合物等が挙げられる。

【0047】(3)ラジカル重合性有機物質の中でもメタ(アクリル)基を有する化合物は、合成、入手が容易で、かつ取り扱いも容易であり、好ましい。例えば、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリ

レート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0048】ここで、エポキシ(メタ)アクリレートとは、例えば、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などと、(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるアクリレートである。これらのエポキシアクリレートのうち、特に好ましいものは、芳香族エポキシ樹脂のアクリレートであり、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキシド付加体のポリグリシジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレートである。例えば、ビスフェノールA、またはそのアルキレンオキシド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルを、

(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレート、エポキシノボラック樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られる(メタ)アクリレート等が挙げられる。ウレタン(メタ)アクリレートとして好ましいものは、1種または2種以上の水酸基含有ポリエステルや水酸基含有ポリエーテルに水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる

(メタ)アクリレートや、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られる

(メタ)アクリレート等である。

【0049】ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の多価アルコールと、1種または2種以上の多塩基酸との反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、例えば1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。

【0050】水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられる。

【0051】水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとして好ましいものは、多価アルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化反応によって得られる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。

【0052】かかる水酸基含有(メタ)アクリル酸のうち、二価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルは特に好ましく、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0053】イソシアネート類としては、分子中に少なくとも1個以上のイソシアネート基を持つ化合物が好ましく、トリレンジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの2価のイソシアネート化合物が特に好ましい。

【0054】ポリエステル(メタ)アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエステルと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種または2種以上の多価アルコールと、1種または2種以上の1塩基酸、多塩基酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。1塩基酸としては、例えばギ酸、酢酸、酪酸、安息香酸が挙げられる。多塩基酸としては、例えばアジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸が挙げられる。

【0055】ポリエーテル(メタ)アクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエーテルと、(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるポリエーテル(メタ)アクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、多価アルコールとしては、前述した化合物と同様のものが例示できる。アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドが挙げられる。

【0056】アルコール類の(メタ)アクリル酸エステルとして好ましいものは、分子中に少なくとも1個の水酸基を持つ芳香族または脂肪族アルコール、およびそのアルキレンオキシド付加体と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレートであり、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、

ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、フルオレン誘導体ジ(メタ)アクリレート、カルバゾール誘導体ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのラジカル重合性有機物質は、1種或いは2種以上を所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0057】エネルギー線重合性材料に使用し得る

(4) エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤としては、エネルギー照射によってラジカル重合を開始させることが可能な化合物であり、アセトフェノン系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などのケトン系化合物が好ましい。

【0058】アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ターシャリブチルジクロロアセトフェノン、p-ターシャリブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

【0059】ベンジル系化合物としては、ベンジル、アニシル等が挙げられる。

【0060】ベンゾフェノン系化合物としては、例えばベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

【0061】チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0062】これらの(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0063】以上のような(4)エネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は、(3)ラジカル重合性有機物質に対して、好ましくは0.05~10重量%、より好ましくは0.1~10重量%配合される。この範囲を上回ると十分な強度が得られないことがあり、下回ると樹脂が十分硬化しない場合がある。

10 【0064】エネルギー線重合性材料における、(1)カチオン重合性有機物質と(3)ラジカル重合性有機物質の重量比(1):(3)は10~100:0~90であることが好ましい。(1)カチオン重合性有機物質の含有量が10重量%未満、即ち、ラジカル重合性有機物質(4)の含有量が90重量%を超えて含まれる場合には、高屈折率層が薄膜であることから、酸素阻害により硬化時の架橋が十分進まなくなり、弱い硬化膜となって不適当なものとなる。故に、少なくとも(1)カチオン重合性有機物質はエネルギー線重合性材料中に10重量%以上含まれていることがよく、より好ましくはエネルギー線重合性材料中に(1)カチオン重合性有機物質は20重量%以上含まれていた方がより、酸素阻害の影響が少なくなるため好ましい。

20 【0065】また、本発明に使用するエネルギー線重合性材料は、必要に応じて1分子中に2個以上の水酸基を有する有機化合物とともに使用することができる。例えば、多価アルコール、水酸基含有ポリエーテル、水酸基含有ポリエステル、多価フェノールなどの1分子中に2個以上の水酸基を有する有機化合物を配合することによって、硬化塗膜の機械強度を高めることができる。

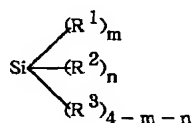
30 【0066】多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどが挙げられる。

【0067】水酸基含有ポリエーテルとは、1種または2種以上の多価アルコールまたは多価フェノールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加して得られる化合物である。これに用いられる多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどが挙げられる。多価フェノールの例としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などが挙げられる。またアルキレンオキサイドの例としては、ブチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド等が挙げられる。

【0068】水酸基含有ポリエステルとは、1種または2種以上の多価アルコールや多価フェノールと1種または2種以上の1塩基酸や多塩基酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステル、および1種または2種以上の多価アルコールや多価フェノールと1種または2種以上のラクトン類とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルである。多価アルコールや多価フェノールの例としては前述のものと同様のものが挙げられる。1塩基酸としては例えば、ギ酸、酢酸、酪酸、安息香酸などが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、トリメリット酸などが挙げられる。ラクトン類としてはβ-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどが挙げられる。

【0069】多価フェノールとは、芳香環に直接結合した水酸基を1分子中に2個以上含有する化合物であり、前述のものと同様のものが挙げられる。

【0070】本発明の低屈折率層形成性の反射防止膜用剤に使用するフッ素含有シランカップリング剤は、次式



(式中、R¹は直鎖でも分岐でもよい炭素原子数1~3のアルコキシ基、R²は直鎖でも分岐でもよい炭素原子数1~16であるフッ素原子含有炭化水素基、R³は炭素原子数1~3のアルキル基であり、R¹、R²、R³がそれぞれ複数存在する場合にはいずれも、同一であっても異なってもよく、全R²中のフッ素原子数は3以上であり、mは1~3の数、nは1~3の数であり、かつm+n≤4である)で表されるフッ素含有シランカップリング剤である。

【0071】上記式中のR¹~R³の少なくとも1つはアルコキシ基であり、少なくとも1つはフッ素原子を含む炭化水素基である必要がある。

【0072】前述の条件を満たすならば、R¹~R³は各々同一構造でもよく、異種構造でもよい。フッ素原子を含む炭化水素基は直鎖でも分岐でもよく、炭素原子数1~16である炭化水素鎖に全R²として少なくとも3個以上のフッ素原子を含有する。

【0073】更に、このフッ素含有シランカップリング剤中に含有されるフッ素原子の含有量3重量%以上であることが屈折率低下の点でより好ましく、更に屈折率が1.40以下を与える量とするのがよい。

【0074】本発明の低屈折率層形成性の反射防止膜用剤は、上記低屈折率成分たるフッ素含有シランカップリング剤を有機溶剤に溶解した後、加水分解処理したものである。

【0075】ここで使用し得る有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の有機溶剤を好ましいものとして挙げる事ができる。

【0076】有機溶剤に対するフッ素含有シランカップリング剤の溶解量は任意である。即ち、有機溶剤は低屈折率層を形成する際に除去(蒸発)されるので、フッ素含有シランカップリング剤量が所望とする低屈折率層厚となるように調製すればよい。

【0077】しかし、極端にフッ素含有シランカップリング剤が少ないと粘度との関係で、所望とする低屈折率層厚を与えるだけの量を簡便な塗工工程では被低屈折率層形成体上に配置することがむずかしくなり、また、極端にフッ素含有シランカップリング剤が多いと簡便な塗工工程ではムラになりやすいので、特に限定されるものではないものの、概ね、3~10重量%程度であることが好ましい。

【0078】また、ここでの加水分解処理は、特に限定されず、本発明の目的を阻害しない範囲内でシランカップリング剤加水分解物を得る従来公知の方法を任意に用いればよく、例えば、酢酸、塩酸、硫酸等の酸成分を少量添加し、20~30分間室温にて攪拌処理することによって目的とする加水分解液を簡便に得ることができ

る。

【0079】次に、本発明の反射防止膜製造方法は、イ)上記の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤を被反射防止体表面に塗工する工程と、ロ)高屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工した被反射防止体表面にエネルギー線を照射して塗工物を硬化させ高屈折率層を形成する工程と、ハ)該高屈折率層上に上記低屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工する工程と、ニ)該低屈折率層形成性の反射防止膜用剤を塗工し、塗工物を硬化させ低屈折率層を形成する工程と、からなるものである。

【0080】ここで、被反射防止体は高屈折率層形成性の反射防止膜用剤中の有機溶剤に十分な耐性を有するものであれば任意の材料を使用することができるが、好ましくは150℃以上の耐熱性を有するものが、高屈折率層や低屈折率層を形成する際の有機溶剤除去(乾燥)にあたって加熱処理を行うことができ、好ましい。

【0081】高屈折率層形成性の反射防止膜用剤の塗工方法は、特に限定されるものではないが、塗工膜厚がコントロール出来る方法がよく、スピンコート法、グラビア塗工法等が好ましい方法として挙げられる。

【0082】この際、高屈折率層形成性の反射防止膜用剤は、必要であれば有機溶剤で希釈することができ、例えば上記したような酸化チタン粒子の分散に使用した有機溶剤を好ましく使用することができる。

【0083】本発明の方法において、高屈折率層形成性の反射防止膜用剤は活性エネルギー線を照射することに

より重合し、硬化する。この活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線、エックス線、放射線、高周波等が挙げられ、紫外線が最も経済的であり好ましい。紫外線の光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、特に（超）高圧水銀ランプ、キセノンランプ、アルカリ金属ランプ、市販の無電極ランプ（例えば、Fusion社製のVバルブ（商品名）、Dバルブ（商品名））などがある。本発明の光重合性組成物の重合・硬化にあたって位置選択性の必要な場合には、集光性が良好なレーザー光線（特に発振波長300nm～450nm）が好ましい。また、位置選択性があまりない場合には、水銀ランプ等が経済的で好ましい。

【0084】尚、高屈折率層形成性の反射防止膜用剤塗工後、硬化に先立ち、該高屈折率層形成性の反射防止膜用剤中の有機溶剤を除去（乾燥）させることが好ましい。

【0085】かかる有機溶剤の除去（乾燥）は室温に放置することでも行うことができるが、被反射防止体が耐熱性を有するものである場合は、加熱（例えば40～100℃で数分間程度）することで迅速に行うことができる。

【0086】次に、低屈折率層形成性の反射防止膜用剤の塗工方法も、特に限定されるものではないが、塗工膜厚がコントロール出来る方法がよく、スピコート法、グラビア塗工法等が好ましい方法として挙げられるが、簡便には高屈折率層を形成した被塗工対象物をフッ素含有シランカップリング剤の加水分解液中に浸漬するディッピング法によっても達成できる。

【0087】塗工された低屈折率層の硬化は有機溶剤の除去（乾燥）によって達成され、方法は特に限定されるものではなく、室温に放置することでも行うことができるが、80～150℃において1～30分間の熱処理が、迅速性および簡便性等の面で優れている。

【0088】本発明の反射防止膜製造方法において、高屈折率層と低屈折率層のそれぞれの膜厚は、従来の反射防止膜における高屈折率層と低屈折率層との関係と同様にすればよい。

【0089】具体的には、例えば、高屈折率層を10～5,000nm、好ましくは50～3,000nm、低屈折率層を5～5,000nm、好ましくは25～1,500nmとなるようにし、各層の膜厚を入射光が干渉を起こす最適な膜厚に調整すればよい。

【0090】ここで、膜厚の調製は各層塗工時の固形分調整、すなわち溶剤希釈倍率の変更によって容易に達成できる。

【0091】また、入射光が干渉を起こす最適な膜厚は、入射光の波長を λ とすると、高屈折率層の光学膜厚において $\lambda/2$ とし、低屈折率層の光学膜厚において $\lambda/4$ となり、この関係に近いほど好ましい。

【0092】なお、光学膜厚とは、膜の屈折率と膜厚の

積で表され、計算により必要な実塗工膜厚を算出して前述の方法で塗工すれば良い。

【0093】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明する。下記の表1および2に示す配合組成の高屈折率層形成性の反射防止膜用剤および低屈折率層形成性の反射防止膜用剤を調製し、以下の評価を行った。得られた結果を表1および2に併記する。また、本発明における評価サンプルの作製方法および評価方法を以下に記載する。なお、以降、高屈折率層形成性の反射防止膜用剤を高屈折率溶液、その硬化膜を高屈折率膜と略し、同様に低屈折率層形成性の反射防止膜用剤を低屈折率溶液、その硬化膜を低屈折率膜と略す。

【0094】評価サンプルの作製：表面易密着処置PETフィルム（東レ（株）製ルミラーU-98）にメチルエチルケトンにて希釈した高屈折率溶液をバーコーターにて塗工し、80℃で3分間の乾燥処理後、高圧水銀灯にて1000mJ/cm²のエネルギー線を照射し、硬化処理した。あらかじめ、メタノールに希釈し、酢酸にて加水分解処理した低屈折率溶液に、前述の高屈折率膜を形成したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを浸漬し、30mm/分の速度で引き上げた。100℃で30分間の硬化処理を行い、試験サンプルとした。フッ素含有シランカップリング剤はメタノールで希釈して5重量%液とした。

【0095】屈折率測定：23℃においてアツベ式屈折率計にて測定した。表1および2には高屈折率溶液および低屈折率溶液の測定値を記した。

【0096】反射率測定：試験サンプルの反射防止膜側より波長500～700nmの光を垂直に入射させ、分光光度計にて反射率、透過率を測定し、それより可視光領域の平均反射率、平均透過率を求めた。

【0097】密着性：セロハンテープによる基盤目剥離試験にて評価した。全く剥離しなかった場合は「○」、低屈折率膜と高屈折率膜の間で剥離した場合は「×」、基材と反射防止膜が剥離した場合は「××」と記載した。

【0098】また、表1および2中の使用材料はそれぞれ下記に示すものである。

エポキシ樹脂1：3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート
エポキシ樹脂2：ビスフェノールA型エポキシ樹脂
エポキシ樹脂3：ビスフェノキシフルオレンジエポキシド

アクリル樹脂1：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

アクリル樹脂2：ビスフェノキシフルオレンジアクリレート

溶剤分散型コロイダル酸化チタン：メチルイソブチルケトン分散（TiO₂含有量20重量%、平均粒子径25

nm、(触媒化成(株)製オプトレイク)

光カチオン重合開始剤：4, 4'-ビス(ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート

光ラジカル重合開始剤：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

フッ素含有シランカップリング剤I：ヘプタデカフルオ*

*ロデシルメチルジメトキシシラン

フッ素含有シランカップリング剤II：ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン

フッ素含有シランカップリング剤III：トリフルオロプロピルトリメトキシシラン

【0099】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
エポキシ樹脂1	20	20	20	20	20	20	20	20
エポキシ樹脂2	—	—	—	—	—	80	50	10
エポキシ樹脂3	80	80	80	80	80	—	—	—
アクリル樹脂1	—	—	—	—	—	—	—	20
アクリル樹脂2	—	—	—	—	—	—	30	50
溶剤分散型 コロゲル化剤	50	500	1250	500	500	500	500	500
光カチオン重合開始剤	3	3	3	3	3	3	3	3
光ラジカル重合開始剤	—	—	—	—	—	—	3	3
フッ素含有シランカップリング剤	I	I	I	II	III	I	I	I
TiO ₂ /エネルギー線 重合材料	10/100	100/100	250/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
高屈折率膜屈折率	1.625	1.754	1.851	1.754	1.754	1.736	1.741	1.739
高屈折率膜厚 (nm)	170	160	150	160	160	160	160	160
低屈折率膜屈折率	1.334	1.334	1.334	1.33	1.355	1.334	1.334	1.334
低屈折率膜厚 (nm)	105	105	105	105	100	105	105	105
透過率 (%)	98.2	97.9	97.2	97.5	97.8	98.1	98	97.5
可視光平均反射率 (%)	0.33	0.25	0.15	0.23	0.2	0.26	0.21	0.26
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
反射防止膜外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明

【0100】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂1	20	20	20
エポキシ樹脂2	—	—	—
エポキシ樹脂3	80	80	80
アクリル樹脂1	—	—	—
アクリル樹脂2	—	—	—
溶剤分散型コロイダル酸化チタン	—	15	1750
光カチオン重合開始剤	3	3	3
光ラジカル重合開始剤	—	—	—
フッ素含有シランカップリング剤No.	I	I	I
TiO ₂ /エネルギー線重合材料	0/100	3/100	350/100
高屈折率膜屈折率	1.583	1.591	1.899
高屈折率膜厚 (nm)	170	170	150
低屈折率膜屈折率	1.334	1.334	1.334
低屈折率膜厚 (nm)	105	105	105
透過率 (%)	98.8	97.8	89
可視光平均反射率 (%)	2.58	2.49	0.11
密着性	×	×	××
反射防止膜外観	透明	透明	白濁

* 160にて硬化せず

【0101】

【発明の効果】本発明によれば、処理コスト、処理時間*

30 * および処理の煩雑さがないという面で優れている簡便な方法にて、処理基材との密着性が良好でかつ透明性の高い反射防止膜を得ることのできる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月8日(1999. 6. 8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】有機溶剤に分散しているTiO₂の平均粒※

※子径は5～100nmであり、より望ましくは平均粒子径7～70nmである。平均粒子径が5nm未満の場合には、安定したコロイド状を保てず、配合したエネルギー線重合性組成物の安定性が悪化する。逆に100nmを超えると、硬化膜の透明性が悪化するため、本発明の特徴である透明性において不適当なものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 立川 裕之

東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA02 AA05 BB24 CC03 CC23
CC24 CC33 CC34 DD05
4F071 AA33 AA42 AA44 AA80 AB18
AC13 AC16 AD02 AE02 AE06
AF29 AF30 AF31 AH19 BA02
BB02 BB13 BC01 BC02 BC17